

⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 16 765 A 1**

⑤ Int. Cl.⁸:
C 23 C 22/20

⑳ Aktenzeichen: 195 18 765.1
㉑ Anmeldetag: 8. 5. 95
㉒ Offenlegungstag: 7. 11. 98

DE 195 16 765 A 1

㉓ **Anmelder:**
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

㉔ **Erfinder:**
Kuhm, Peter, Dr., 40724 Hilden, DE; Joppen,
Melanie, 41372 Niederkrüchten, DE; Seidel,
Reinhard, Dr., 40789 Monheim, DE; Küpper, Stefan,
Dr., 40721 Hilden, DE

⑥4 **Chrom- und fluoridfreie Behandlung von Metalloberflächen**

⑥7 **Chrom- und fluoridfreies Einstufenverfahren zur Erzeugung von Konversionschichten auf Oberflächen aus Zink oder Aluminium durch Behandlung mit einer sauren Lösung (pH 0,5 bis 2,5), die 0,03 bis 3 g/l eines organischen Filmbildners, 0,1 bis 6 g/l Aluminiumionen in Form eines wasserlöslichen Komplexes mit chelatbildenden Carbonsäuren und 0,5 bis 20 g/l Phosphorsäure enthält.**

Polyacrylsäure u.

*↗ Copolymere v. Acrylsäure
mit weiteren Monomeren*

*keine Copolymere
explizit genannt!*

DE 195 16 765 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein ökologisch vorteilhaftes Verfahren zur Korrosionsschutzbehandlung von Metalloberflächen aus Aluminium, Zink sowie deren Legierungen durch Erzeugen einer chemischen Konversionsschicht. Der ökologische Vorteil beruht darauf, daß das Verfahren ohne Verwendung der toxisch und ökologisch bedenklichen Elemente Chrom und Fluor arbeitet. Zum ökologischen Vorteil trägt weiterhin bei, daß das Verfahren auch als sogenanntes "no-rinse-Verfahren" angewandt werden kann, so daß keine mit Komponenten der Behandlungslösung verunreinigten Spülwässer anfallen.

Zur Erzeugung korrosionsschützender Überzüge bzw. Zwischenschichten vor einer nachfolgenden Lackierung auf Oberflächen aus Aluminium und Zink sowie deren Legierungen sind chromhaltige Verfahren noch weit verbreitet. Wegen der von Chrom, insbesondere in seiner sechswertigen Oxidationsstufe, ausgehenden Gesundheitsgefahren wird intensiv nach chemischen Konversionsverfahren gesucht, die ohne die Verwendung von Chrom auskommen und dennoch eine der Chromatierung vergleichbare Korrosionsschutzwirkung entfalten. In der Literatur sind eine Reihe solcher Verfahren beschrieben, die teilweise auch bereits technisch eingesetzt werden. Gute Korrosionsschutzwirkung erzielt man beispielsweise mit Verfahren, bei denen filmbildende wasserlösliche oder wasserdispergierbare organische Polymere zusammen mit Fluorsäuren von Titan oder Zirkon eingesetzt werden.

Die US-A-5 129 967 und US-A-4 921 552 offenbaren Behandlungsbäder für eine No-Rinse-Behandlung (dort als "dried in place conversion coating" bezeichnet) von Aluminium, enthaltend

- a) 10 bis 16 g/l Polyacrylsäure oder deren Homopolymere,
- b) 12 bis 19 g/l Hexafluorozirkonsäure,
- c) 0,17 bis 0,3 g/l Fluorwasserstoffsäure und
- d) bis zu 0,6 g/l Hexafluorotitansäure.

EP-B-8 942 offenbart Behandlungslösungen, vorzugsweise für Aluminiumdosen, enthaltend

- a) 0,5 bis 10 g/l Polyacrylsäure oder eines Esters davon und
- b) 0,2 bis 8 g/l an mindestens einer der Verbindungen H_2ZrF_6 , H_2TiF_6 und H_2SiF_6 , wobei der pH-Wert der Lösung unterhalb von 3,5 liegt,

sowie ein wäßriges Konzentrat zum Wiederauffrischen der Behandlungslösung enthaltend

- a) 25 bis 100 g/l Polyacrylsäure oder eines Esters davon,
- b) 25 bis 100 g/l von mindestens einer der Verbindungen H_2ZrF_6 , H_2TiF_6 und H_2SiF_6 und
- c) einer Quelle freier Fluoridionen, die 17 bis 120 g/l freies Fluorid liefert.

DE-C-24 33 704 beschreibt Behandlungsbäder zur Erhöhung der Lackhaftung und des permanenten Korrosionsschutzes auf u. a. Aluminium, die 0,1 bis 5 g/l Polyacrylsäure oder deren Salze oder Ester sowie 0,1 bis 3,5 g/l Ammoniumfluorozirkonat, berechnet als ZrO_2 , enthalten können. Die pH-Werte dieser Bäder können über einen weiten Bereich schwanken. Die besten Ergebnisse werden im allgemeinen erhalten, wenn der pH bei 6—8 liegt.

US-A-4 992 116 beschreibt Behandlungsbäder für die Konversionsbehandlung von Aluminium mit pH-Werten zwischen etwa 2,5 und 5, die mindestens drei Komponenten enthalten:

- a) Phosphationen im Konzentrationsbereich zwischen $1,1 \times 10^{-5}$ bis $5,3 \times 10^{-3}$ mol/l entsprechend 1 bis 500 mg/l,
- b) $1,1 \times 10^{-5}$ bis $1,3 \times 10^{-3}$ mol/l einer Fluorsäure eines Elements der Gruppe Zr, Ti, Hf und Si (entsprechend je nach Element 1,6 bis 380 mg/l) und
- c) 0,26 bis 20 g/l einer Polyphenolverbindung, erhältlich durch Umsetzung von Poly(vinylphenol) mit Aldehyden und organischen Aminen.

WO 92/07973 lehrt ein chromfreies Behandlungsverfahren für Aluminium, das als wesentliche Komponenten in saurer wäßriger Lösung 0,01 bis etwa 18 Gew.-% H_2ZrF_6 und 0,01 bis etwa 10 Gew.-% eines 3-(N-C₁₋₄alkyl-N-2-hydroxyethylaminomethyl)-4-hydroxytyrol-Polymers verwendet.

Die DE-A-43 17 217 beschreibt ein Verfahren zur Vorbehandlung von Oberflächen aus Aluminium oder seinen Legierungen vor einer zweiten, permanent korrosionsschützenden Konversionsbehandlung, bei dem man die Oberflächen mit sauren wäßrigen Behandlungslösungen in Kontakt bringt, die komplexe Fluoride der Elemente Bor, Silicium, Titan, Zirkon oder Hafnium einzeln oder im Gemisch miteinander in Konzentrationen der Fluor-Anionen von insgesamt zwischen 100 und 4000, vorzugsweise 200 bis 2000, mg/l enthalten und einen pH-Wert zwischen 0,3 und 3,5, vorzugsweise zwischen 1 und 3, aufweisen. Dabei können die Behandlungslösungen zusätzlich Polymere vom Typ der Polyacrylate und/oder der Umsetzungsprodukte von Poly(vinylphenol) mit Aldehyden und organischen Hydroxylgruppen-haltigen Aminen in Konzentrationen unter 500 mg/l, vorzugsweise unter 200 mg/l enthalten. Phosphorsäure ist ein weiterer fakultativer Bestandteil dieser Bäder.

Den vorstehend genannten Verfahren ist der ökologische Nachteil gemeinsam, mit fluorhaltigen Behandlungsbädern zu arbeiten, so daß fluorhaltige Spülwässer anfallen, die aufwendig und unter Anfall von zu deponierenden Schlammern entgiftet werden müssen. Durch die No-Rinse-Technologie wird dieses Problem zwar deutlich verringert, jedoch fallen bei einer erforderlichen Anlagenreinigung ebenfalls mit Fluor belastete

Spülwasser an.

Die WO 92/08822 lehrt ein chrom- und fluoridfreies Verfahren, bei dem ein filmbildendes organisches Polymer mit einem Aluminio/Zirkonat-Komplex kombiniert wird. Der Aluminium/Zirkon-Komplex enthält organische Alkohol- oder Carbonsäureliganden und vorzugsweise Chlorliganden. Da Halogenidionen jedoch insbesondere auf Aluminium als "Korrosionsstarter" bekannt sind, ist für ein solches System keine optimale Korrosionsschutzwirkung zu erwarten. Die gemäß Ausführungsbeispiel erzielte Korrosionsschutzwirkung im lackierten Zustand von 250 Stunden im Salzsprühtest wird für Anwendungen im Außenarchitekturbereich als nicht ausreichend angesehen.

Die EP-A-178 020 beschreibt ein zweistufiges Behandlungsverfahren für Aluminiumoberflächen, bei dem in der ersten Behandlungsstufe eine wäßrige saure Lösung zum Einsatz kommt, die a) Hafnium-, Zirkon- und/oder Titanionen, vorzugsweise in Mengen von 4 bis 100 ppm, b) Phosphationen, vorzugsweise 10 bis 200 ppm, c) Fluoridionen, vorzugsweise 4 bis 100 ppm, d) lösliche Tanninverbindungen, vorzugsweise 25 bis 500 ppm und e) Komplexverbindungen enthält. In einer nachfolgenden Behandlungsstufe wird mit einer wäßrigen Lösung eines Poly(vinylphenols) nachbehandelt. Die unter e) genannten Komplexverbindungen werden näher dahingehend beschrieben, daß sie konventioneller Art sein können, sofern sie mit den anderen Badbestandteilen verträglich sind. Beispiele sind Ethylendiamintetraessigsäure, Alkaliglucuronate, Alkalitratrat und dergleichen. Sie werden in einer Menge angewendet, daß eine schädliche Ausfällung von Aluminium im Behandlungsbad unterdrückt wird. Auch dieses Behandlungsverfahren ist demnach trotz des Einsatzes von Komplexbildnern nicht frei von Fluorid und außerdem zweistufig und damit technisch aufwendig.

Die Erfindung stellt sich demgegenüber die Aufgabe, eine möglichst einfach und umweltfreundlich zu applizierende Behandlungslösung für die Konversionsbehandlung von Oberflächen aus Zink, Aluminium oder jeweils deren Legierungen bereitzustellen, die frei ist sowohl von Chrom als auch von Fluorid.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein chrom- und fluoridfreies Einstufenverfahren zur Erzeugung von Konversionsschichten auf Metalloberflächen aus Zink, Aluminium oder jeweils deren Legierungen durch Behandlung mit einer phosphorsauren wäßrigen Lösung, die ein filmbildendes organisches Polymer enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung 0,03 bis 3 g/l eines wasserlöslichen oder in Wasser homogen dispergierbaren organischen Filmbildners, 0,1 bis 6 g/l Aluminiumionen in Form eines wasserlöslichen Komplexes mit zur Ausbildung von Fünf- oder Sechsring-Chelatkomplexen befähigten mehrbasischen Carbonsäuren und/oder ein- oder mehrbasischen Hydroxycarbonsäuren und 0,5 bis 20 g/l Phosphorsäure enthält und einen pH-Wert im Bereich 0,5 bis 2,5 aufweist.

Der organische Filmbildner ist zweckmäßigerweise ein synthetisches Polymeres mit einem hinreichenden Gehalt an freien Carboxylgruppen, die seine Wasserlöslichkeit bzw. homogene Dispergierbarkeit in Wasser im verfahrensgemäßen pH-Wertbereich sicherstellen. Geeignet sind insbesondere Polymere von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, die gegebenenfalls auch beschränkte Mengen an Copolymeren sowie den entsprechenden Estern, Nitrilen und/oder Amidinen enthalten können. Bevorzugte organische Filmbildner sind klar lösliche Polyacrylsäuren, die insbesondere im pH-Bereich der wäßrigen Behandlungsbäder ihre Klarlöslichkeit behalten. Im allgemeinen handelt es sich dabei um Polyacrylsäuren eines nicht zu hohen Molekulargewichtes, beispielsweise solche mit Molekulargewichten von 20 000 bis etwa 150 000, vorzugsweise von 40 000 bis etwa 100 000.

Das Einstellen des sauren pH-Wertes der Behandlungslösung, der vorzugsweise im Bereich von 0,7 bis 1,5 liegt, kann erforderlichenfalls vorteilhafterweise mit Phosphorsäure und/oder Salpetersäure erfolgen, so daß die Behandlungslösung zusätzlich Salpetersäure enthalten kann. Das Merkmal, daß die erfindungsgemäße Behandlungslösung 0,5 bis 20 g/l Phosphorsäure enthält, ist dabei so zu verstehen, daß diese Säuremenge als solche zugesetzt wurde bzw. daß der analytisch bestimmbarer Phosphatgehalt als Phosphorsäure berechnet wird. Da der pKs-Wert der Phosphorsäure für die erste Protolysestufe bei 1,96 liegt, wird die Phosphorsäure je nach konkret eingestelltem pH-Wert teilweise als $H_2PO_4^-$ oder als $H_2PO_4^-$ vorliegen.

Weiterhin werden aus korrosionsschemischen Gründen solche Behandlungslösungen bevorzugt, die nicht nur bedingungsgemäß frei sind von Fluorid, sondern überhaupt frei sind von halogenhaltigen Säuren oder Salzen.

Vorzugsweise enthält die Behandlungslösung 0,05 bis 2 g/l eines wasserlöslichen oder in Wasser homogen dispergierbaren organischen Filmbildners und/oder 0,2 bis 4 g/l Aluminiumionen in Form eines wasserlöslichen Komplexes mit zur Ausbildung von Fünf- oder Sechsring-Chelatkomplexen befähigten mehrbasischen Carbonsäuren und/oder ein- oder mehrbasischen Hydroxycarbonsäuren. Die als Komplexbildner für die erfindungsgemäß gegenwärtigen Aluminiumionen geeigneten Carbonsäuren oder Hydroxycarbonsäuren sind vorzugsweise ausgewählt aus Oxalsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Citronensäure, Weinsäure und/oder Gluconsäure, wobei Oxalsäure, Citronensäure und/oder Gluconsäure bevorzugt sind. Der Gehalt an Phosphorsäure liegt vorzugsweise im Bereich von 1 bis 15 g/l.

Zusätze von sechswertigem Wolfram zu der Behandlungslösung können sich günstig auf den erzielten Korrosionsschutz auswirken. Dabei setzt man das sechswertige Wolfram in Konzentrationen von 1 bis 6 g/l ein, vorzugsweise in Form von Silicowolframsäure oder deren Salze.

Bevorzugterweise liegt die Temperatur der Behandlungslösung im Bereich von etwa 15 bis etwa 50°C. Die Behandlung kann durch Eintauchen in die Lösung oder durch Besprühen mit der Lösung erfolgen, wobei die Lösung nach einer Einwirkungszeit von 3 bis 60 Sekunden mit Wasser abgespült werden kann. Um den Anfall von belastetem Spülwasser zu reduzieren, wird das Verfahren jedoch vorzugsweise als "no-rinse-Verfahren" durchgeführt, wobei auf das Abspülen der Behandlungslösung verzichtet wird. Ein solches Verfahren setzt man vorzugsweise bei der Behandlung laufender Metallhänder ein.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird eine konventionell gereinigte und gespülte Metalloberfläche nach Spülen mit vollentsalztem Wasser und Trocknung und/oder nach Abquetschen des Wasserfilmes in an sich

beliebiger Weise mit der wäßrigen Behandlungslösung derart benetzt, daß zweckmäßigerweise pro Quadratmeter der Fläche etwa 3 bis 10 ml, vorzugsweise etwa 4 bis 8 ml der wäßrigen Behandlungslösung aufgetragen werden.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Behandlungslösungen können auf die vorgereinigten Metallbänder in jeder Applikationsart aufgebracht werden, die geeignet ist, einen gleichmäßigen definierten Flüssigfilm in den angegebenen Mengenbereichen auf der Metalloberfläche zu erzeugen. Bewährt haben sich insbesondere das Walzenauftragsverfahren mit zwei oder drei Walzen ("Chemcoater"), aber auch ein Benetzen des Bandes durch Sprühen oder Tauchen mit anschließendem Abquetschen des überschüssigen Flüssigkeitsfilmes durch beispielsweise Kunststoff-beschichtete Egalisierwalzen oder regelbare Lufrakel ist anwendbar. Die Temperatur der Behandlungslösung kann zwischen 15 und 50°C liegen. Vorzugsweise wählt man die Temperatur zwischen 20 und 35°C.

Man läßt den aufgetragenen Flüssigfilm für eine Reaktionsdauer von etwa 1 bis 40 Sekunden auf die Metalloberfläche einwirken, woraufhin der Film getrocknet und bei erhöhter Temperatur thermisch behandelt wird. Die Verfahrensstufen des Einwirkens auf die Metalloberfläche und der Trocknung können allerdings auch zusammengefaßt werden. Nach dem Trocknen verbleibt auf der Metalloberfläche ein verformungsfähiger wasserunlöslicher Feststofffilm mit einer flächenbezogenen Masse von etwa 5 bis 1 000 mg/m², vorzugsweise von etwa 100 bis 450 mg/m². Die Trocknung und/ oder die thermische Behandlung des aufgetragenen Flüssigkeitsfilms bzw. der damit aufgetragenen Chemikalien kann im Temperaturbereich von etwa 50 bis 125°C erfolgen, wobei der Bereich zwischen 50 und 80°C bevorzugt ist.

Für die reinigende Vorbehandlung der erfindungsgemäß zu benetzenden Metalloberflächen sind sowohl saure wie alkalische Reiniger geeignet. Die mit der erfindungsgemäßen wäßrigen Behandlungslösung erzielten Schichten liefern ein gleichmäßiges Finish ohne Verfärbungen des Grundmaterials. Sie erfüllen in Kombination mit nachfolgend aufgetragenen geeigneten organischen Beschichtungen die Forderungen insbesondere für den Sektor der Außenarchitektur Anwendungen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist für die Anwendung auf Oberflächen aus Aluminium oder Zink sowie jeweils deren Legierungen geeignet und ist besonders für Aluminium und seine Legierungen konzipiert. Insbesondere ist es als Vorbehandlung zum Vermeiden der sogenannten Filiformkorrosion auf Aluminium geeignet. Im Vergleich zur bisher auf diesem Anwendungsgebiet verbreitet eingesetzten Chromatierung ist es ökologisch wesentlich günstiger zu bewerten. Gegenüber einer zur Verhinderung von Filiformkorrosion ebenfalls möglichen Dünn-schichtanodisierung zeichnet es sich durch vereinfachte Verfahrensführung und durch einen verringerten Energiebedarf aus.

Die Erfindung betrifft weiterhin die für dieses Verfahren geeigneten wäßrigen Konzentrate der Behandlungslösungen. Vorteilhafterweise stellt man die Konzentrate so ein, daß sie zur Anwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren mit 2 bis 100 Gewichtsteilen Wasser pro Gewichtsteil Konzentrat verdünnt werden. Dabei kann es erforderlich sein, den pH-Wert der Behandlungslösung mit Phosphor- oder Salpetersäure auf den erfindungsgemäßen Bereich einzustellen.

Beispiele

Substrat: Bleche aus Al-Legierung AlMgSi1, 100 × 200 × 0,8 mm
Innerhalb der üblichen Prozeßfolge für "No-Rinse-Produkte" mit den Stufen

1. Reinigung und Entfettung
Verwendung von tensidhaltigen alkalischen oder sauren Reinigungsmitteln (z. B. RIDOLINE® C 72 oder RIDOLINE® 124/120 E) im Spritzverfahren bei einer Behandlungstemperatur von 50–65°C und Behandlungszeiten von 8–20 s.
2. Spülen mit Betriebswasser
3. Dekapieren mit Phosphorsäure, 80 g/l, 60°C, 2 min.
4. Spülen mit Betriebswasser
5. Spülen mit VE-Wasser
6. Trocknung
7. Applikation der Vorbehandlung in der "No-Rinse-Technologie"
Laborapplikation mit einer "Lackschleuder" (Fa. Lau) mittels Zentrifugalkraft; 15 Sekunden schleudern mit 550 Umdrehungen/Minute, Badtemperatur 30°C.
Konzentratzusammensetzung siehe Tab. 1, 3 und 4. pH-Wert der Bäder 0,9, soweit nicht anders angegeben.
8. Trocknung: Umlufttrockenschrank, 80°C, 10 min.
9. Lackierung

erfolgte die eigentliche Oberflächenvorbehandlung gemäß Pkt. 7 mit Varianten in den nachfolgenden Tabellen 1, 3 und 4.

Die Tabelle 1 enthält die Zusammensetzung von erfindungsgemäßen Konzentraten für Behandlungslösungen sowie Vergleichskonzentrate nach dem Stand der Technik. Die Zusammensetzung ist in Gewichtsteilen bezüglich der Stammlösungen der Einzelkomponenten gegeben. Zur Herstellung der anwendungsfertigen Behandlungslösungen wurde jeweils ein Gewichtsteil dieser Konzentrate mit vier Gewichtsteilen vollentsalztem Wasser versetzt. Tabelle 3 enthält weitere Beispiele für Konzentrate zum Verdünnen mit Wasser im Verhältnis 1 : 4. Tabelle 4 enthält Beispiele für Konzentrate, die in unterschiedlichen Verhältnissen mit Wasser verdünnt wurden, sowie teilweise die sich beim Verdünnen ergebenden pH-Werte.

Als Polymerlösung wurde die Polyacrylsäurelösung Primal® A1 der Firma Röhm & Haas mit einem Feststoffgehalt von 25 Gew.-% verwendet.

Lösungen von Aluminiumoxalat, Aluminiumchlorat, Aluminiumgluconat und Aluminiumlactat wurden herge-

stellt, indem in Lösungen der entsprechenden Carbonsäuren in vollentsalztem Wasser bei 60 bis 90°C stöchiometrische Mengen Aluminium in Form von Aluminiumhydroxid-Gel (Alugel[®], 16,3%ig an Al_2O_3 , Firma Giulini) aufgelöst wurde. Die Konzentrationen der Lösungen wurden so eingestellt, daß die Gluconatlösung 1,8 Gew.-% Al, die Oxalat- und Lactatlösungen 3,1 Gew.-% Al und die Citratlösung 3,4 Gew.-% Al enthielten.

Eine Silicowolframatlösung wurde hergestellt, indem 80 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 160 g vollentsalztem Wasser gelöst wurden. Zur Wolframatlösung wurden 10,4 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ gegeben und unter Rühren bei Raumtemperatur aufgelöst. Diese Stammlösung enthielt 17,8 Gew.-% Wolfram.

Zur Herstellung der Konzentrate der Behandlungslösungen wurden die in den Tabellen angegebenen Gewichtsteile der Stammlösungen in der dort angegebenen Reihenfolge miteinander vermischt. Die Vergleichslösungen V1 und V2 sind chromfreie, jedoch fluoridhaltige Konzentrate gemäß dem Stand der Technik.

Zum Einsatz als Vorbehandlungslösung in der vorstehend beschriebenen Prozeßfolge wurden die Konzentrate der Tabelle 1 mit Wasser in Gewichtsverhältnis 1:4 verdünnt und der pH-Wert erforderlichenfalls mit Phosphorsäure auf 0,9 eingestellt. Die gemäß Prozeßschema vorbehandelten Bleche wurden anschließend lackiert und unterschiedlichen Korrosionsprüfungen unterzogen.

Für die Durchführung der Filiform-Korrosionsprüfung gemäß der deutschen Norm DIN 65472 vom Dezember 1989 wurden die Prüfböle mit einem Pulverlack (Polyester-Pulverlack PE 200, Fa. Herberts) mit einer Schichtdicke von 60 µm überzogen. Der Lack wurde für 10 Minuten bei 180°C eingebrannt. Mit einem Ritzwerkzeug wurden 2 bis in das Metall reichende, 50 mm lange Ritzspuren auf den Probenplatten angebracht, wobei die eine Ritzspur parallel zur Längsachse, die zweite quer zur Längsachse ausgeführt wurde. Zum Impfen der Probenplatten mit Salzsäure wurde ein verschließbares Gefäß mit etwa 20 ml Salzsäure (32 bis 34%ig) je Liter Gefäßvolumen gefüllt und nach dem Füllen eine Stunde verschlossen stehen gelassen. Danach wurden die Probenplatten waagrecht mit der eingeritzten Beschichtung nach unten so in das Gefäß eingeführt, daß der Abstand zwischen Salzsäureoberfläche und Beschichtung etwa 100 mm betrug. Nach einer Verweildauer von einer Stunde wurden die so behandelten Probenplatten in einem Klimaschrank bei 40°C und 82% relativer Luftfeuchte für 6 Wochen gelagert.

Das Ausmaß der Filiform-Korrosion wird durch einen Kennbuchstaben m für die Anzahl der Filiform-Fäden je Ritzspur und einen weiteren Kennbuchstaben l für die Länge der Fäden angegeben. Kennzahlen für m wurden durch Vergleich mit den Abbildungen der DIN 65472 zugeteilt. Je höher die Kennzahl, desto dichter liegen die Fäden. Die Kennzahl für l wurde durch Ausmessung der Fadenlänge zugewiesen. Dabei gilt

- l1: Fadenlänge bis 1,0 mm
- l2: Fadenlänge bis 1,5 mm
- l3: Fadenlänge bis 2,0 mm
- l4: Fadenlänge bis 3,0 mm
- l5: Fadenlänge über 3,0 mm.

Weiterhin wurde ein essigsaurer Salzprüftest gemäß der Deutschen Norm DIN 50021 vom Juni 1988 durchgeführt. Hierzu wurden die vorbehandelten Bleche zunächst mit einem Primer (CC-Polyesterprimer der Fa. BASF, eingebrannt für 40 Sekunden bei 216°C) und anschließend mit einem Decklack (unitecta DL, weiß, eingebrannt für 40 Sekunden bei 241°C) beschichtet. Die Schichtdicke lag zwischen 20 und 25 µm. Die beschichteten Bleche wurden mit einem Prüfschnitt versehen und für 42 Tage gemäß DIN 50021 ESS korrosiv belastet. Danach erfolgte eine Begutachtung der Flächen, deren Ergebnisse durch die Kennzahlen m und g ausgedrückt wurden. Dabei steht die Kennzahl m für die Anzahl der Blasen, die Kennzahl g für die Größe der Blasen. Die Zuordnung der Kennzahlen erfolgte durch Vergleich mit den Abbildungen der DIN 53209 (Entwurf vom Mai 1990, Deutsche Übersetzung der Internationalen Norm ISO 4628-2). Die Kennzahlen können Werte von 0 bis 5 annehmen, wobei höhere Werte jeweils stärkere Blasenausprägung bedeuten. Zusätzlich erfolgte eine Messung der Lackunterwanderung am Einschnitt, ausgedrückt in mm.

Die Ergebnisse der Korrosionsprüfungen sind in Tabelle 2 enthalten.

DE 195 16 765 A1

Tabelle 1

Konzentrate von Behandlungslösungen, die beim Verdünnen mit Wasser im Gewichtsverhältnis 1 : 4 und pH-Einstellung anwendungsfertige Behandlungslösungen ergeben. Zusammensetzung in Gew.-Teilen bezüglich der Stammlösung

	der Stammlösung						
	V1	V2	Bsp.1	Bsp.2	Bsp.3	Bsp.4	
5							
10	Vollentsalztes Wasser	73,2	75,9	49,5	54,4	19,2	78,7
15	Primal Al-Lösung	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
20	H ₃ PO ₄ 85 %ig	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3
	H ₂ ZrF ₆ 45 %ig	19,8					
25	H ₂ TiF ₆ 50 %ig		17,8				
30	Al-oxalat-Lösung		44,2				
35	Al-citrat-Lösung			39,3			
40	Al-gluconat-Lösung				74,5		
45	Al-lactat-Lösung						15,0
50	Silicowolframatlösung						

DE 195 16 765 A1

Tabelle 1: Fortsetzung

	Bsp.5	Bsp.6	Bsp.7	Bsp.8	Bsp.9	
Vollentsalztes Wasser	41,9	46,8	53,4	38,7	68,7	5
Primal Al-Lösung	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	10
H ₃ PO ₄ 85 %ig	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	15
H ₂ ZrF ₆ 45 %ig						20
H ₂ TiF ₆ 50 %ig						25
Al-oxalat-Lösung	44,2					30
Al-citrat-Lösung		39,3	39,3	55	25	35
Al-gluconat-Lösung						40
Al-lactat-Lösung						45
Silicowolframatlösung	7,6	7,6				50
						55
						60
						65

DE 195 16 765 A1

Tabelle 2

Korrosionsschutzergebnisse nach Lackierung

Vorbearbeitungs- lösung	Filiform-Korrosionsprüfung nach DIN 65 472, Prüfdauer 6 Wochen (Doppelprüfung)				Essigsaurer Salzsprüh- test ¹⁾ nach DIN 50021 ESS Prüfdauer 6 Wochen	
	Ritz waagrecht		Ritz senkrecht		Fläche (DIN 53209)	Schnitt (DIN 53167), mm
V1	m1	15	m1	13	m0/g0	0 MB
V2	m1	14	m1	15	m0/g0	0
Beisp.1	m2	15	m2	15	m0/g0	0
Beisp.2	m1	13	m1	14	m0/g0	0 MB
Beisp.3	m1	14	m1	15	m0/g0	0 MB
Beisp.4	m2	14	m2	15	m0/g0	0,5
Beisp.5	m1	15	m1	15	m0/g0	0
Beisp.6	m1	15	m1	15	m0/g0	0 MB
Beisp.7	m1	13	m1	14	m0/g0	0
Beisp.8	m1	14	m1	15	m0/g0	0 MB
Beisp.9	m1	14	m1	15	m0/g0	1,5 MB

1) MB = Bildung von Mikroblasen

DE 195 16 765 A1

Tabelle 3

Weitere Beispiele für Konzentrate, die beim Verdünnen mit Wasser im Gewichtsverhältnis 1 : 4 und pH-Einstellung auf 0,9 mit Phosphorsäure erfindungsgemäße Behandlungslösungen ergeben. Zusammensetzung in Gewichtsteilen

	Bsp. 10	Bsp. 11	Bsp. 12	
Vollentsalztes Wasser	34,3	40,9	33,3	5
Primal Al-Lösung	1,0	2,0	2,0	10
H ₃ PO ₄ 85 %ig	5,3	5,3	5,3	15
Al-oxalat-Lösung (18 %)	44,2	44,2	44,2	20
Silicowolframatlösung (23,5 %ig)	15,2	7,6	15,2	25
				30

Die mit Wasser im Gewichtsverhältnis 1 : 4 verdünnten Konzentrate sind auch ohne pH-Werteinstellung als Behandlungslösungen einsetzbar. Ihre pH-Werte betragen:

Bsp. 10: pH 1,8
Bsp. 11: pH 1,5
Bsp. 12: pH 1,8

DE 195 16 765 A1

Tabelle 4

Beispiele für Konzentrate, die beim Verdünnen mit Wasser in unterschiedlichen Gewichtsverhältnissen anwendungsfertige Behandlungslösungen mit unterschiedlichem pH-Wert ergeben.

5		Bsp.13	Bsp.14	Bsp.15	Bsp.16	Bsp.17
10	Vollentsalztes Wasser	19,2	19,2	19,2	19,2	41,9
15	Primal Al-Lösung	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
20	H ₃ PO ₄ 85 %ig	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3
25	Al-gluconat-Lösung (20,5 %)	74,5	74,5	74,5	74,5	
30	Al-oxalat-Lösung (18 %)					44,2
35	Silicowolframat-lösung (23,5%ig)					7,6
40	Verdünnung mit Wasser auf Vol.-%	20	10	5	2,5	20
45	pH der Behandlungslösung					1,6
50						
55						
60						
65						

DE 195 16 765 A1

Tabelle 4: Fortsetzung

	Bsp. 18	Bsp. 19	Bsp. 20	Bsp. 21	
Vollentsalztes					5
Wasser	41,9	41,9	41,9	41,9	
Primal Al-					10
Lösung	1,0	1,0	1,0	1,0	
H ₃ PO ₄ 85 %ig	5,3	5,3	5,3	5,3	15
Al-gluconat-					20
Lösung (20,5 %)					
Al-oxalat-					25
Lösung (18 %)	44,2	44,2	44,2	44,2	
Silicowolframat-					30
Lösung (23,5%ig)	7,6	7,6	7,6	7,6	
Verdünnung mit					35
Wasser auf Vol.-%	10	7,5	5	2,5	
pH der Behand-					40
lungslösung	1,8	2,0	2,1	2,3	

Patentansprüche

1. Chrom- und fluoridfreies Einstufenverfahren zur Erzeugung von Konversionsschichten auf Metalloberflächen aus Zink, Aluminium oder jeweils deren Legierungen durch Behandlung mit einer phosphorsauren wäßrigen Lösung, die ein filmbildendes organisches Polymer enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung
0,03 bis 3 g/l eines wasserlöslichen oder in Wasser homogen dispergierbaren organischen Filmbildners,
0,1 bis 6 g/l Aluminiumionen in Form eines wasserlöslichen Komplexes mit zur Ausbildung von Fünf- oder Sechsring-Chelatkomplexen befähigten mehrbasischen Carbonsäuren und/oder ein- oder mehrbasischen Hydroxycarbonsäuren und
0,5 bis 20 g/l Phosphorsäure
enthält und einen pH-Wert im Bereich 0,5 bis 2,5 aufweist. 45
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung
0,05 bis 2 g/l eines wasserlöslichen oder in Wasser homogen dispergierbaren organischen Filmbildners und/oder
0,2 bis 4 g/l Aluminiumionen in Form eines wasserlöslichen Komplexes mit zur Ausbildung von Fünf- oder Sechsring-Chelatkomplexen befähigten mehrbasischen Carbonsäuren und/oder ein- oder mehrbasischen Hydroxycarbonsäuren und/oder
1 bis 15 g/l Phosphorsäure enthält. 50
3. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Filmbildner ein carboxylgruppenhaltiges Polymer, insbesondere ein Homo- und/oder Copolymerisat von Acryl- und/oder Methacrylsäure ist und eine mittlere Molmasse zwischen 20 000 und 150 000 aufweist. 55
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung zusätzlich Salpetersäure enthält.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung frei

ist von halogenhaltigen Säuren oder Salzen.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäuren oder Hydroxycarbonsäuren ausgewählt sind aus Oxalsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Citronensäure, Weinsäure und/oder Gluconsäure.

5 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung außerdem 1 bis 6 g/l sechswertiges Wolfram enthält.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung eine Temperatur im Bereich 15 bis 50° C aufweist.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Lösung mit einer Flüssigfilmauflage von 3 bis 10 ml/m² auf die Oberfläche laufender Bänder aufträgt und ohne Zwischenspülung bei einer Temperatur im Bereich 50 bis 125° C eintrocknet.

10 10. Wäßriges Konzentrat, das durch Verdünnen mit 2 bis 100 Gewichtsteilen Wasser pro Gewichtsteil Konzentrat die anwendungsfertige Behandlungslösung zur Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 ergibt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.